

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—110148

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号
7919—4 J

⑭ 公開 昭和55年(1980)8月25日

C 08 L 31/04
// (C 08 L 31/04
61/00)

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 水性成型材料樹脂組成物

⑯ 特 願 昭54—15985
⑰ 出 願 昭54(1979)2月16日
⑱ 発 明 者 成田浩司
保谷市東町 3—11—23

⑲ 発 明 者 藤本勝
東京都板橋区舟渡 1—7—11
⑳ 出 願 人 大鹿振興株式会社
東京都板橋区舟渡 1 丁目 6 番 14 号
㉑ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外 1 名

明 細 書

1 発明の名称

水性成型材料樹脂組成物

2 特許請求の範囲

1. (A) 水系ホルムアルデヒド初期縮合樹脂 5～50重量部、(B) α -オレフィン無水マレイン酸共重合樹脂を含む酢酸ビニール樹脂エマルジョン100重量部及び(C)充填剤50～180重量部からなり、水分を5～40重量%含有することを特徴とする水性成型用樹脂組成物。

2. 水系ホルムアルデヒド初期縮合樹脂(A)が、メタロール基、メチレン結合又はエーテル結合を含有する5量体以下の水溶性又は水に分散された板状樹脂である特許請求の範囲第1項に記載の水性成型用樹脂組成物。

3. 無水マレイン
 α -オレフィン酸共重合樹脂が酢酸ビニール樹脂エマルジョン(B)中に0.5～2.0重量%

含有されている特許請求の範囲第1及び2項に記載の水性成型用樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は水性成型材料樹脂組成物、更に詳細には、水性樹脂を基材とする成型用樹脂組成物に関するものである。

公知の成型用樹脂組成物は、揮発性成分が殆んど皆無で、樹脂組成成分が100%近いものである。すなわち、古くから知られている熱硬化性樹脂及び近來需要が増大した熱可塑性樹脂が成型用樹脂の代表であるが、何れも樹脂組成中に水分は含有されていない。

例えば、熱硬化性樹脂について述べると、ユリア樹脂、フェノール樹脂及びメラミン樹脂がその主な種類であるが、これらはホルムアルデヒド系樹脂ともいわれるように、ホルマリンが主原料の一つであり、合成反応完了時点でホルマリン中の



水分が混和されて樹脂分と揮発性成分(主として水)が大略半分ずつとなるので、これを成型用樹脂にするために水分を自然分離し、さらに加熱或圧法などで除去した後、冷却、粉碎及び篩分けがなされる。この場合、合成反応完了後、大量の水分を除去するのにエネルギーを大量に消費する。また、除去された水分及び蒸気中にはホルムアルデヒドが含有されているので、廃水処理を行なう場合、排水の水質基準に適合させなければならない。また、蒸気中に含有されたホルムアルデヒドは焼却法により再度大量のエネルギーを消費しなければならない。このように、工程が反応-水分除去-粉碎-篩分けと長く、しかも除去した水分の処理に難点があり、生産性が悪い。

一方、熱可塑性樹脂は、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニール、エチレン酢酸ビニール等が主たる種類であるが、これらの樹脂は粉末、

- 3 -

成型用樹脂組成物が提供される。水分を10%前後の量で混入した樹脂が安価で取扱いが容易であることは周知であつたけれども、未だ実用されたことはなく、本発明のように α -オレフィン無水マレイン酸共重合樹脂の使用によつてこれが可能になるとは、全く予明できないことであつた。

本発明による水性成型用樹脂組成物の主成分は、水系ホルムアルデヒド初級縮合樹脂(A)及び熱可塑性エマルジョン(B)であら。何れも、揮発成分として水を含有する樹脂(粉末、粒状等の固形樹脂で水に可溶性のもの或いは水に混合する容易に分散して粘性液となるものも含まれる)である。本発明の第一の特徴は、水溶性樹脂なので安価であること、熱硬化性樹脂の熱により急速に硬化して硬い固型物になる性質と熱可塑性樹脂エマルジョンの熱による適当な流動性及び熱可塑性樹脂が持つ耐クラック性の良い性質とが組合わぜら

- 5 -

粒状又はペレット状で、当然水分は含有されていない。従つて、生産性については問題はないが、成型加工時に樹脂の軟化点より少なくとも50℃高い温度に加熱溶解して液体とされるので、エネルギーを大量に消費すること、冷却を必要とすること、燃焼し易いこと、射出成型機といわれる専用の大型機械(成型される品物の大きさに対して)を必要とすることが難点である。

このように、従来からの成型用樹脂組成物は、基本的には加熱溶解して流動性をもたせた状態で成型し硬化させるものであるから、揮発性成分が主であることを必須条件としていた。これらの樹脂組成物は、成型性能自体は良いけれども、化粧板製造の場合のようにオーバーレイシートを同時に成型する場合には、オーバーレイシートに可塑性が与えられないため、紙剥れを発生する。

本発明によれば、従来の常識を破つて、水性の

- 4 -

れると共に、 α -オレフィン無水マレイン酸共重合樹脂を配合することによる熱硬化性樹脂と^{7字加入}のバランスの効果及び薬品効果が更に相補されて、耐熱、耐クラック、強靱性等の如き耐久性及び成型性が付与されること、水性成型用樹脂組成物の粘性調整剤、流動性調整剤、耐燃発剤等として種々の充填剤を可成り広範囲に配合し得ることなどが挙げられる。

水性樹脂が成型材料として従来検討されなかつたのは、前記したように揮発性成分(水)が多いからである。これに反して、本発明の成型用樹脂組成物は、第二の特徴として、5~40重量%好ましくは10~25重量%の水を含んでいる。このため、常温で液状又は粘稠液状であつて流動性が良く、従来の成型材料は基本的に異なつて逆に水分を有効に利用することができる。

本発明の水性成型用樹脂組成物は、(A)水系

- 6 -

ホルムアルデヒド初期縮合樹脂 5～50 重量部に (B) α -オレフィン無水マレイン酸共重合樹脂を含む酢酸ビニール樹脂エマルジョン 100 重量部及び (C) 充填剤 10～150 重量部を混合し水分が 5～40 重量%に成るように調整した組成物である。

ここでいう水系ホルムアルデヒド初期縮合樹脂 (A) とは、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ユリアホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、タンニンホルムアルデヒド樹脂、リグニンホルムアルデヒド樹脂、アセトンホルムアルデヒド樹脂等の初期縮合物で、不揮発分が 40～70 重量%の水溶液状又は水分散液状の水系樹脂を指す。当然、上記樹脂の共重合樹脂や反応後ブレンドした樹脂、又は粉末化されたホルムアルデヒド樹脂でも水に溶解されたものであれば、本発明に

- 7 -

スターチ、血粉、大豆タンパク、米粉、木粉、くろみ粉、ヤシ粉、ニカワ、セラチン等が、それぞれ使用できる。

本発明組成物における組成と効果との関係については技術的説明及び技術理由の確立は未だ為されていない。しかし、水系ホルムアルデヒド初期縮合樹脂が持つ硬化性樹脂の性質、酢酸ビニール樹脂エマルジョンが持つ熱可塑性樹脂の性質及びこれに含有されている α -オレフィン無水マレイン酸共重合樹脂が持つ熱硬化性と熱可塑性との中間的な性質が程よくバランスされて、而かも兼備的な働きを示すこと、並びに、水分が含有されているために流れが良いことが、水系樹脂組成物の成型材料としての使用を可能ならしめたものと思われる。

次に、本発明を実施例によつて具体的に説明する。但し、%は重量基準である。

- 9 -

おける水系ホルムアルデヒド初期縮合樹脂 (A) として使用可能である。

α -オレフィン無水マレイン酸共重合樹脂を含むエマルジョン (B) とは、 α -オレフィン無水マレイン酸共重合樹脂が、酢酸ビニール樹脂エマルジョンの製造反応中にエマルジョンに対して 0.5～20 重量%あらかじめ加えられたもの、或いは反応後のエマルジョンに 0.5～20 重量%ブレンドされたものであつて、不揮発分を 40～70 重量%含んでいる。酢酸ビニール樹脂エマルジョンを製造する際に、アクリル樹脂、エチレン樹脂、等が多少共重合されていても、主体が酢酸ビニール樹脂エマルジョンであれば、当然、本発明においてエマルジョン (B) として使用可能である。

充填剤 (C) としては、無機質系では炭酸カルシウム、タルク、カオリン、石膏、石綿、セメント等が、有機質系では小麦粉、カゼイン、コーン

- 8 -

実施例 1

ユリア樹脂 (大鹿レジン 20105、不揮発分 60%) 10 部、45 部の酢酸ビニール樹脂エマルジョンを通常の万法で乳化重合せしめたもの、あらかじめ α -オレフィン無水マレイン酸共重合樹脂をアルカリ水溶液に 10% 含有されるように加熱溶解しておいた α -オレフィン無水マレイン酸共重合樹脂溶液をこれに 15 部添加して熱成させたエマルジョン (不揮発分 50%) 10.0 部並びに充填剤としての炭酸カルシウム 50 部、小麦粉 (専力 2 等粉) 20 部及びコーンスターチ 30 部、を良く混合することによつて、粘着性ある水系成型用樹脂組成物をつくつた。

この樹脂組成物を長さ 1800mm、幅 900mm、厚さ 10mm の容器に流し込むと自然に固まり、流動した。これを 0.5MPa 程度の低い圧力で、60℃ の温度において 10 分間平板プレスして硬

- 10 -

化させた。得られた成型板は強材として利用することができる。

実施例 2

メラミン、ユリアホルムアルデヒド樹脂（大鹿レチン 213 号、不揮発分 50%）50 部、 α -オレフィン無水マレイン酸共重合樹脂（イソパン）をアルカリで溶解した 15% 水溶液を吸吸ビニル樹脂エマルジョンを混合させる際に保護コロイドとして使用されるポリビニルアルコール溶液に添加したのち APS 法により反応せしめて得られる不揮発分 40% の吸吸ビニル樹脂エマルジョン（ α -オレフィン無水マレイン酸共重合樹脂を不揮発分として 1% 含有している）100 部並びに充填剤としての場イオン炭素 20 部、タルク 50 部及び小麦粉 20 部、を良く混合することによつて粘糊性ある水系成型用組成物をつくつた。

この組成物を複雑な凹凸模様を有する金型に入

- 11 -

特開昭55-110148(4)

れると自然に凹凸模様のすみすみまで現れこむ。

このため、80℃、10分、2kg/cm²の簡単な加

熱加圧操作で、凹凸模様が鮮明に再出現された成型樹脂が製造された。1号図

実施例 3

タンニンホルムアルデヒド樹脂（大鹿レチン プライタン、不揮発分 60%）30 部、実施例 2 に示した吸吸ビニル樹脂エマルジョン 100 部、充填剤としてのバレイシヨ吸粉 50 部、木粉 20 部及び炭酸カルシウム 20 部、並びに着色剤としての褐色顔料 0.5 部、を混合することによつて水系成型用樹脂組成物をつくつた。この樹脂組成物を、石膏ボード上に 300g/m² 塗付し、鎌倉彫様の模様を有する金型に離型剤を塗付したものを重ね、100℃、5分、5kg/cm² で加熱加圧することにより、石膏ボード上に鎌倉彫様の模様が施された樹脂層を有する複合材料が製造された。

2号図

- 12 -

© EPODOC / EPO

PN - JP55110148 A 19800825
PD - 1980-08-25
PR - JP19790015985 19790216
OPD - 1979-02-16
TI - WATERBASED RESIN COMPOSITION FOR FORMING MATERIAL
IN - NARITA KOUJI; FUJIMOTO MASARU
PA - OSHIKA SHINKO CO
IC - C08L31/04

© WPI / DERWENT

TI - Aq. resin compsn. for moulding material - comprising aq. formaldehyde] precondensate resin, vinyl] acetate resin emulsion contg. alpha-olefin maleic anhydride copolymer and filler
PR - JP19790015985 19790216
PN - JP55110148 A 19800825 DW 198041 000pp
 - JP62012811B B 19870320 DW 198715 000pp
PA - (OHGA-N) OHGA SHINKO KK
IC - C08L31/04 ;C08L61/00
AB - J55110148 Aq. resin compsn. contains 5-40 wt.% of water 5-50 pts. wt. of aq. formaldehyde precondensate resins (A), 100 pts. wt. of vinyl acetate resin emulsion (B) contg. alpha-olefin maleic anhydride copolymer resins and 50-180 pts. wt. of fillers (C).
 - (A) includes, e.g. phenol formaldehyde resin, urea formaldehyde resin, resorcinol formaldehyde resin contg. 40-70 wt.% of non-volatile matters. (B) is prepd. by adding 0.5-20 wt.% (of the emulsion) of alpha-olefin maleic anhydride copolymer resins to the system for the prodn. of vinyl acetate resin emulsion or to the emulsion formed. (B) contains 40-70 wt.% of involatile matters. (C) includes inorganic filler such as CaCO₃, talc, kaolin, cement and organic filler such as casein, corn starch, wood meal, starch, bean protein.
 - As water-soluble resins are used, the prod. is cheap. The resin compsns. have heat-curing property, thermal fluidity, cracking resistance. They are (tacky) liq. at ordinary temp.
OPD - 1979-02-16
AN - 1980-72219C [41]

© PAJ / JPO

PN - JP55110148 A 19800825
PD - 1980-08-25
AP - JP19790015985 19790216
IN - NARITA KOJI; others: 01
PA - OOSHIKA SHINKO KK
TI - WATER-BASED RESIN COMPOSITION FOR FORMING MATERIAL
AB - PURPOSE: Title composition that is made by mixing an aqueous formaldehyde resin, a specific vinyl acetate resin emulsion, and a filler, thus showing fluidity improved by adding water, being inexpensive, and having good thermosetting properties, cracking resistance and moldability.
 - CONSTITUTION: (A) 5-50pts.wt. of an aqueous formaldehyde initial condensation resin, preferably a liquid resin containing penta or less oligomers having methylol groups, methylene linkages or ether linkages and 40-70wt% of nonvolatile components are combined with (B) 100pts of a vinyl acetate resin emulsion containing 0.5-20pts of alpha-olefin-maleic anhydride copolymer and 10-150pts of a filler, e.g., calcium carbonate so that the water content becomes 5-40wt%, thus giving the objective composition.
I - C08L31/04
C - C08L31/04 C08L61/00

THIS PAGE BLANK (USPTO)